

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Risse W., Grubbs R.H. Polynorbornene and poly(*exo*-dicyclopentadiene) with aldehyde end groups // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 73–78.
4. Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of *endo*-Dicyclopentadiene // *J. Polym. Sci.* – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
5. Qian Y., Dono K., Huang J., Ma H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 81. – № 3 – P. 662–666.
6. Pascreau A., Fontanille M. Linear polymerization of *endo*-dicyclopentadiene initiated by metathesis catalysts // *Makromol. Chem.* – 1987. – V. 188. – № 11. – P. 2585–2595.
7. Dono K., Huang J., Ma H., Qian Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Nitrogen-Containing Ligands // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 77. – № 14 – P. 3247–3251.
8. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетраоксида титана // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
10. Cano J., Gomez-Sal P., Heinz G., Martinez G., Royo P. Allylsilyl-cyclopentadienyl Group 4 metal complexes: synthesis, structure and reactivity // *Inorganica Chimica Acta.* – 2003. – V. 345. – P. 15–26.
11. Pinkas J., Lycka A., Sindelar P., Gyepes R., Varga V., Kubista J., Horacek M., Mach K. Effects of substituents in cyclopentadienyltitanium trichlorides on electronic absorption and ^{47,49}Ti NMR spectra and styrene polymerization activated by methylalumoxane // *J. Mol. Catalysis. A: Chemical.* – 2006. – V. 257. – P. 14–25.
12. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
13. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* – 1977. – № 56. – P. 47–56.
14. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетраоксида титана // *Известия Томского политехнического университета.* – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Евдокимов А.В., Шипилова Н.С. Тепловые эффекты сольватации в процессе получения нефтеполимерных смол // *Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте–2008: Матер. Междунар. научно-практ. конф. – г. Одесса, 20–30 июня 2008.* – Одесса: Черноморье, 2008. – С. 44–45.

Поступила 25.02.2009 г.

УДК 543.646:550.443:551.312.4

ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЛИПИДАХ ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ

Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Д.А. Бушнев*, Н.С. Бурдельная*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Email: azot@ipc.tsc.ru

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Изучены распределение и состав азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов в липидах современных осадков континентального типа. Показано, что они представлены сложной смесью насыщенных соединений, в составе которых преобладают эфиры, кислоты и спирты. Среди азотистых соединений установлены амины, амиды жирных кислот, тетрапиррольные пигменты. Сера в липидах современного осадка находится в макромолекулярных образованиях, основными структурными составляющими которых являются нормальные и изопреноидные углеводороды, высокомолекулярные ааа??-стераны и bb??-гопаны.

Ключевые слова:

Липиды современного осадка, гетероорганические соединения, состав, структура.

Введение

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных исследованию гетероорганических соединений нефтей [1], вопрос об их генезисе до настоящего времени однозначно не решен. Для ответа на него необходимо накопление фактического материала об источниках, составе и направлениях трансформации гетероатомных соединений органического вещества (ОВ) на разных стадиях нефтеобразования. Начальным этапом такого комплекса ис-

следований является изучение химической природы гетероатомных соединений рассеянного ОВ современных осадков. Среди огромного числа органических компонентов осадочных отложений главная роль в процессе нефтеобразования принадлежит липидам. Они участвуют в формировании керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [2].

В литературе достаточно широко обсуждаются результаты исследований углеводородов липидно-

го комплекса [3]. Информация о химическом составе гетероатомных соединений липидов ограничена и касается, главным образом, карбоновых кислот морских осадков [4].

Данная работа посвящена характеристике азот-, кислород- и серусодержащих компонентов в липидах озерных отложений, которые в последнее время достаточно обосновано рассматриваются в качестве потенциально нефтематеринских пород [5].

Экспериментальная часть

Объектом исследования послужил современный осадок минерализованного озера Тухлое (Новосибирская область), отобранный в летнее время по глубине иловой колонки в интервале 50...100 см (минерализация воды – 59,2 г/л, содержание карбонатов – 1,21 мас. %, содержание H_2S – 0,80 % на осадок). По содержанию органического углерода ($C_{орг}$ составил 3,58 мас. %) и условиям накопления (водно-щелочная среда, сероводородное заражение) исследуемый осадок можно рассматривать как потенциальное нефтематеринское континентальное отложение восстановительных фаций [6].

Липиды выделяли методом холодной экстракции по методике [7]. Для концентрирования гетероорганических соединений липидную фракцию разделяли на неполярные и полярные компоненты на силикагеле АСК (массовое соотношение образец/адсорбент 1:100). Неполярные соединения десорбировали гексан-бензольной (1:1), полярные – метанол-хлороформной (1:1) смесями. Из неполярной фракции удаляли элементную серу посредством кипячения с губчатой медью [8]. Для характеристики химического состава полярной фракции применяли элементный анализ, неводное потенциометрическое титрование, ИК- и ЯМР- (1H , ^{13}C) спектроскопию, восстановительное обессеривание на Ni-Ренея [9], газожидкостную хроматографию, хромато-масс-спектрометрию (ХМС).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700 в области 4000...400 cm^{-1} . Образцы из их растворов в CCl_4 наносили в виде пленки на пластинки из KBr. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C записывали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300 фирмы Bruker (Германия) в растворах $CDCl_3$, химические сдвиги сигналов приведены относительно сигнала тетраметилселана.

Для газожидкостной хроматографии использовали хроматограф модели 3700, оснащенный капиллярной колонкой (20 м×0,32 мм, неподвижная фаза OV-101) и компьютерной системой сбора и обработки хроматографических данных «Полхром для Windows». Температура термостата колонок программировалась от 100 до 290 °C (5 °C/мин).

Хромато-масс-спектрометрические исследования выполняли на приборе SHIMADZU QP5050A. Хроматографическое разделение проводилось на колонке SPB-5 (60 м×0,32 мм, слой неподвижной фазы 0,25 мкм, Supelco) с программированием температуры от 50 до 200 °C (скорость нагрева 15 °C/мин) и до 310 °C (1,5 °C/мин).

Идентификацию соединений, входящих в состав анализируемых образцов, осуществляли по времени удерживания и сопоставлением полученных масс-фрагментограмм со спектрограммами, считанными из базы данных библиотек Nist.157 и Wiley 229 и опубликованными в научной литературе.

Результаты обсуждения

Количество липидов, экстрагированных из исследуемого осадка, составляет 0,3 мас. %. В их составе на долю полярных соединений приходится 57,1 отн. % (табл. 1). По совокупности данных элементного анализа и неводного потенциометрического титрования они представлены сложной смесью азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов (табл. 1). Последние преобладают.

Таблица 1. Характеристика полярных компонентов липидов

Выход, отн. %	Содержание, мас. %									
	C	H	$S_{общ}$	$N_{общ}$	O(p)	S_c	$N_{осн}$	$N_{сл.осн}$	$N_{нейт}$	$COOH^-$
57,1	63,7	11,3	3,6	0,6	20,8	0,3	0,28	0,22	0,1	4,5

$S_{общ}$, S_c – общая, сульфидная сера соответственно; $N_{общ}$, $N_{осн}$, $N_{сл.осн}$, $N_{нейт}$ – общий, основной, слабоосновной, нейтральный азот соответственно; O(p) – кислород по разности

В основной своей массе гетероорганические соединения исследуемых липидов являются насыщенными структурами. Этот вывод следует из данных ЯМР-спектроскопии. В спектре ЯМР ^{13}C полярных липидов проявляются интенсивные сигналы в области 11...40 м.д., а в протонном спектре – интенсивные сигналы в области 0,87...1,25 м.д., соответствующие поглощению метильных и метиленовых групп в различных парафиновых и/или нафено-парафиновых фрагментах молекул [10]. Наличие сигналов 127,9 и 129,9 м.д в спектре ЯМР ^{13}C и сигнала 5,35 м.д в спектре ЯМР 1H [11], а также ряда полос в области 240...250 нм электронного спектра [12] указывает на то, что в составе полярных компонентов липидов могут присутствовать соединения, содержащие двойные связи, не сопряженные с бензольным циклом. О преобладании насыщенных соединений в современных осадках сообщалось также в работах [13].

Кислородсодержащие соединения

В составе кислородных соединений исследуемых липидов установлено присутствие карбоновых кислот, спиртов и сложных эфиров. На наличие кислот указывают результаты определения карбоксильных групп методом неводного потенциометрического титрования [14] (табл. 1) и сигналы кар-

бонильной группы в области 168...173 м.д. спектра ЯМР ^{13}C [15], на возможное наличие спиртов – сигналы 3,3 и 3,6 м.д. в спектре ЯМР ^1H , соответствующие структурным фрагментам, содержащим гидроксильную группу. О присутствии в смеси сложных эфиров могут свидетельствовать сигналы в области 4.2...4,4 м.д. ($\text{CH}_2\text{-OC(O)-}$) и сигнал 2,3 м.д. ($\text{CH}_2\text{C(O)-}$) в спектре ЯМР ^1H [13]. Дополнительным подтверждением наличия эфиров является полоса поглощения карбонильной группы эфиров (1740 см^{-1}) в ИК-спектре полярной фракции липидов. Преобладание кислородных соединений характерно для современных осадков [13]. В цитируемых работах показано, что основными компонентами ОВ незрелых отложений являются алифатические сложные эфиры и кислоты.

Исследование методом ХМС позволило установить, что основную массу кислородсодержащих компонентов исследуемых липидов составляют эфирные соединения (рис. 1). В их составе установлены насыщенные, моно- и диненасыщенные метиловые эфиры жирных кислот, имеющие четное и нечетное число атомов углерода в молекуле (табл. 2).

Наряду с метиловыми эфирами в смеси могут присутствовать структуры, содержащие $-\text{CH}_2\text{O}$ и/или $-\text{CNO}(\text{O})$ фрагменты. В пользу такого заключения свидетельствуют сигналы 62 и 69 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C . Идентификация сложных эфиров основана на присутствии в масс-спектрах характерных осколочных ионов m/z 59, 74 и 87 [16].

Вторым по содержанию типом кислородных соединений являются алифатические кислоты с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле. Они представлены насыщенными кислотами –

миристиновой (C_{14}), пентадекановой (C_{15}), пальмитиновой (C_{16}), стеариновой (C_{18}) и моновенасыщенной 9-октадеценовой кислотой ($\text{C}_{18:1}$). Для идентификации жирных кислот использован характеристичный ион m/z 60 (рис. 2), а также ионы с m/z 73 и 129 [16].

Таблица 2. Идентификация пиков на хроматограмме (рис. 1)

Номер пика	Время удерживания, мин	Число атомов углерода	Идентифицированные соединения
1	51,1	C_{11}	Метиловый эфир декановой кислоты
2	58,7	C_{17}	Метиловый эфир гексадекановой кислоты
3	64,6	$\text{C}_{19:2}$	Метиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты
4	64,8	$\text{C}_{19:1}$	Метиловый эфир 9-октадеценовой кислоты
5	65,1	$\text{C}_{19:1}$	Метиловый эфир 11-октадеценовой кислоты
6	65,7	$\text{C}_{19:1}$	Метиловый эфир октадекановой кислоты
7	72,2	C_{21}	Метиловый эфир эйкозановой кислоты
8	77,5	C_{19}	2,3-Дигидроксипропиловый эфир гексадекановой кислоты
9	78,1	C_{23}	Метиловый эфир докозановой кислоты
10	83,5	C_{25}	Метиловый эфир тетракозановой кислоты
11	88,7	C_{27}	Метиловый эфир гексакозановой кислоты

В составе алифатических спиртов полярной фракции липидов присутствуют 2-ундеканол (C_{11}), 2-тетрадеканол (C_{14}) и 2-пентадеканол (C_{15}) (рис. 3). Помимо указанных насыщенных соединений, установлено наличие моновенасыщенного 9-октадецен-1-ола ($\text{C}_{18:1}$). Идентификация спиртов основана на наличии в масс-спектрах характерного иона с m/z 45, и ионов с m/z 56 и 74 [16].

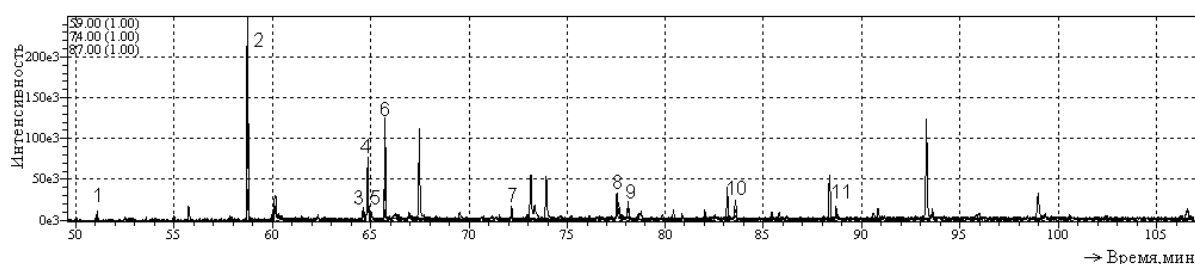


Рис. 1. Масс-фрагментограмма свободных липидов по ионам с m/z 59, 74, 87 (алифатические эфиры)

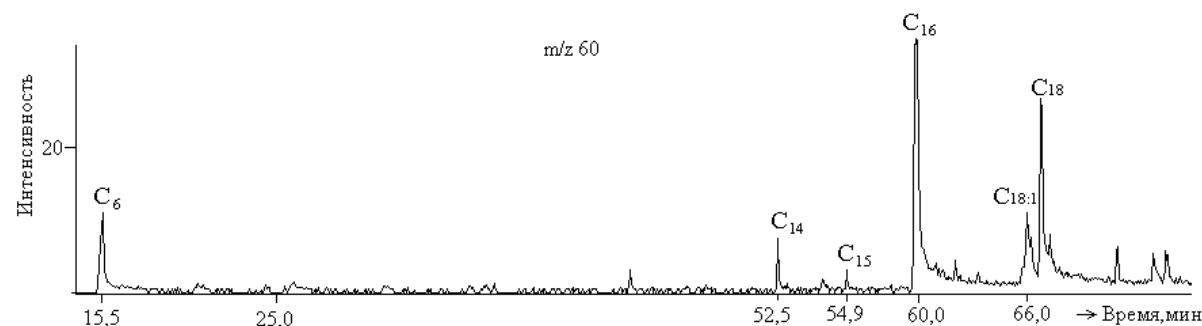


Рис. 2. Масс-фрагментограмма по иону с m/z 60 (алифатические кислоты) липидов

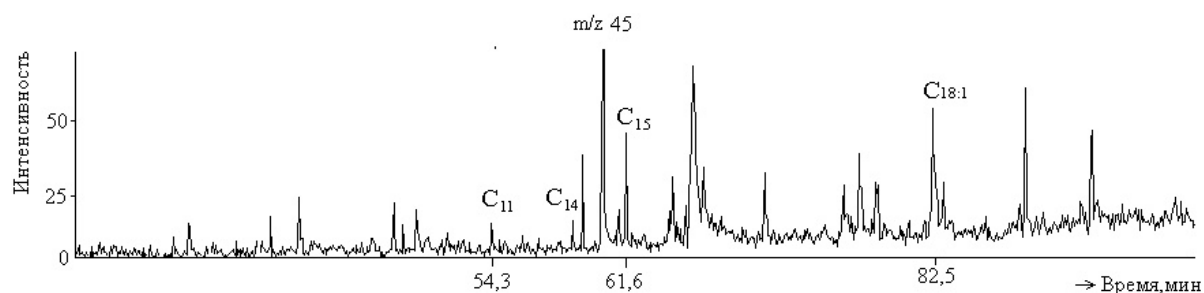


Рис. 3. Масс-фрагментограмма по иону с m/z 45 (алифатические спирты) липидов

Азотсодержащие соединения

По совокупности данных элементного и функционального анализов [17] в составе азотистых соединений исследуемых липидов присутствуют сильноосновные, слабоосновные и нейтральные вещества (табл. 1). По характеру кривой потенциометрического титрования сильные основания представлены соединениями типа насыщенных аминов (алифатических и/или гетероциклических), содержащих в структуре молекул только вторичные и третичные аминогруппы [7]. Этот вывод следует из результатов, полученных методом ЯМР. В протонном спектре полярных липидов наблюдается сигнал в области 2,12...2,17 м.д., который может соответствовать протону метильной группы во вторичных и/или третичных аминах [12]. Дополнительным подтверждением наличия таких соединений является полоса деформационных колебаний NH-группы вторичных аминов (1550 см^{-1}) в инфракрасном спектре. Среди слабых азотистых оснований исследуемых липидов могут присутствовать амиды. На это указывает поглощение карбонильной группы ($1689\text{...}1660\text{ см}^{-1}$) и связи C-N (1420 см^{-1}) амидов в инфракрасном спектре и поглощение протона амидной группы при 1,6 м.д. в спектре ЯМР ^1H [12].

Наличие в колебательном спектре характеристической полосы при 3440 см^{-1} , соответствующей NH-группе пиррольного кольца, и ряда полос в области 408...696 нм электронного спектра позволяет полагать, что нейтральные азотистые соединения полярных липидов представлены тетрапиррольными пигментами. Их присутствие в современных осадках континентального типа было установлено в работе [18].

По отношению к кислородным соединениям азотсодержащие компоненты находятся в подчиненных концентрациях, что осложнило определение индивидуального состава соединений азота методом ХМС. Нам удалось идентифицировать лишь несколько соединений амидного ряда (рис. 4). На основании масс-спектрометрии соответствующих пиков установлено, что в липидах присутствуют тетрадеканамид (пик 1), 9-октадеценамид (пик 2), нондеканамид (пик 3), (рис. 4). Структура этих соединений подтверждается набором характеристических ионов, отражающих направление фрагментации соответствующих амидов [16].

Серусодержащие соединения

В соответствии с данными табл. 1 только незначительная часть сернистых соединений исследуемой фракции (8,3 отн. %) представлена сульфидами, которые определяются методом неводного потенциометрического титрования [19]. Это связано с тем, что сера в структурах ОВ современного осадка содержится, главным образом, в межмолекулярных связях в виде сульфидных и/или полисульфидных мостиков [20]. Наличие сложных макромолекул не позволяет определить индивидуальный состав сернистых соединений. Для характеристики таких серосвязанных структур широко используется восстановительное обессеривание на Ni-Ренея [8] с последующим выделением и анализом продуктов десульфирования. Согласно [20] в процесс раннего диагенетического осернения вступают специфические предшественники УВ-биомаркеров — алифатические (*n*-алканы, изопреноиды) и полициклические (гопаны, стераны) углеводороды

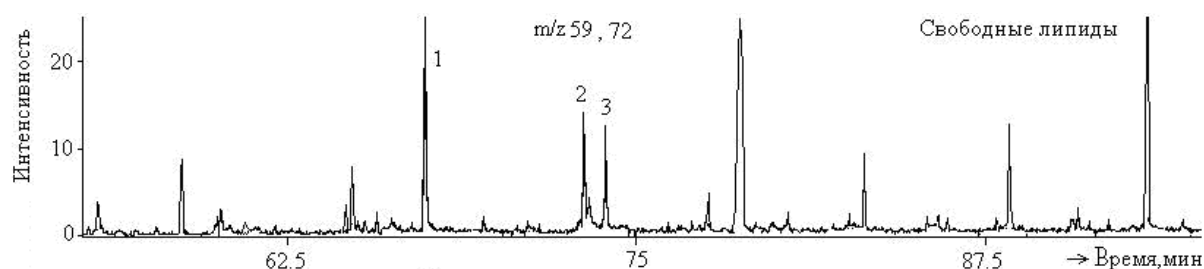


Рис. 4. Масс-фрагментограмма полярной фракции липидов по иону с m/z 59,72 (амиды алифатических кислот)

с функциональными группами. Учитывая это, мы провели сравнительный анализ индивидуального состава насыщенных углеводородов, выделенных методом жидкостно-адсорбционной хроматографии [9] из неполярных соединений (фракция А) и продукта десульфидирования полярных соединений исследуемых липидов (фракция Б).

По данным ГЖХ и ХМС свободные (А) и серосвязанные (Б) насыщенные углеводороды представлены нормальными и изопреноидными алканами, стерановыми и гопановыми структурами. Отличительной особенностью серосвязанных углеводородов является снижение доли *n*-алканов и увеличение доли изопреноидов (рис. 5). В составе последних резко возрастает относительное содержание фитана (35,8 против 2,5 отн. %) и появляется фитен. Установленный характер распределения ациклических углеводородов в продуктах обессеривания свидетельствует о том, что процессы осернения, протекающие на стадии диагенеза, не играют основную роль при сохранении *n*-алкильных структур в составе ОВ. Увеличение относительного содержания изопреноидов в составе алканов подтверждает сделанный ранее вывод, что их осернение происходит более активно по сравнению с *n*-алканами [9].

Общим для состава стерановых углеводородов фракций А и Б, установленного методом ХМС, является наличие соединений конфигурации $5\alpha(\text{H})$, $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ 20R,S и $5\alpha(\text{H})$, $14\beta(\text{H})$, $17\beta(\text{H})$ 20R,S, т. е. $\alpha\alpha\alpha$ 20R,S и $\alpha\beta\beta$ 20R,S-стеранов состава C_{27} - C_{29} (рис. 6).

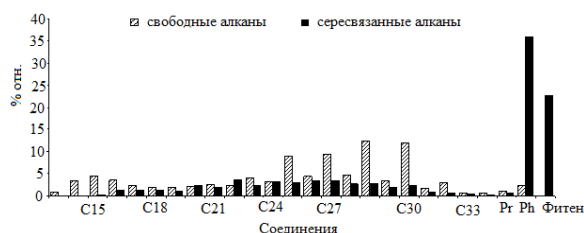


Рис. 5. Распределение свободных и серосвязанных ациклических алканов

Для свободных углеводородов характерна повышенная концентрация $\alpha\beta\beta$ 20R,S-стеранов. Среди серосвязанных углеводородов преобладают $\alpha\alpha\alpha$ 20R,S-стераны. Особенностью стерановых углеводородов фракции Б является также отсутствие низкомолекулярных гомологов состава $\text{C}_{21,22}$, которые установлены во фракции свободных углеводородов (рис. 6). Анализ вышеприведенных данных позволяет сделать вывод, что в процесс осернения в первую очередь вступают высокомолекулярные стераны $\alpha\alpha\alpha$ -конфигурации.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование полициклических углеводородов гопанового ряда позволило установить присутствие в составе фракций А и Б трициклических (хейлантаны), тетрациклических и 17β 21 α C₂₉, 17α 21 β C₃₀, 17β 21 α C₃₀, 17α 21 β C₃₁S,R, 17β 21 β C₃₁S,R пентациклических гопанов (рис. 7). Содержание всех типов связанных углеводородов выше, чем свободных. Для распределения пентациклических структур фракции Б характерно увеличение доли гомологов преимущественно биологической формы $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$.

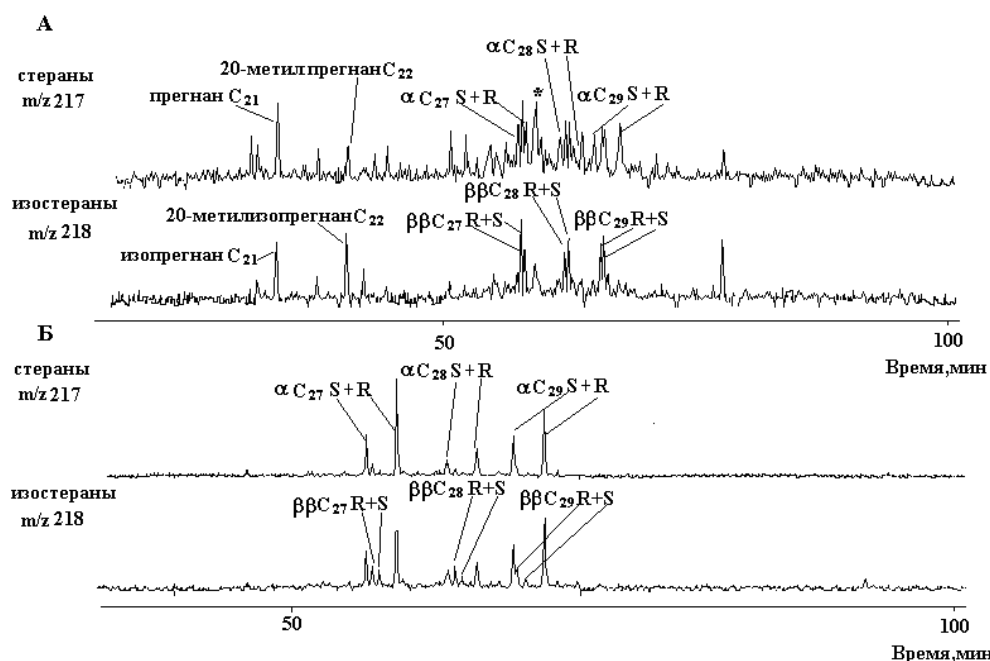


Рис. 6. Масс-фрагментограммы стерановых углеводородов: А) свободной и Б) серосвязанной фракций

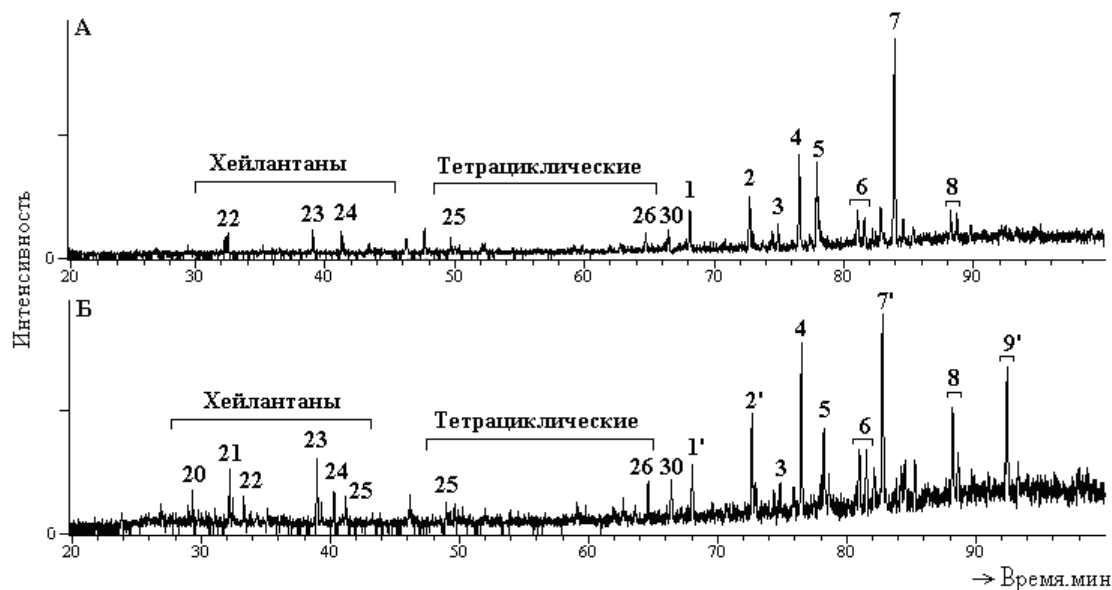


Рис. 7. Участки масс-фрагментограмм фракций А, Б, построенные по фрагментарному иону с m/z 191: 1–9) пики пентациклических УВ ряда гопана: 1) $17\alpha 21\beta C_{27}$ -22,29,30-трисноргопан (Тм), 1') $17\alpha 21\beta$ -28,30-бисноргопан; 2) $17\alpha 21\beta C_{29}$; 2') $17\alpha 21\beta C_{29}$ гоп-28,30-диен; 3) $17\beta 21\beta C_{29}$; 4) $17\alpha 21\beta C_{30}$; 5) $17\beta 21\alpha C_{30}$; 6) $17\alpha 21\beta C_{31}$ S,R; 7) $17\alpha 21\beta C_{30}$ гоп-17-21-ен; 7') $17\beta 21\beta C_{30}$; 8) $17\beta 21\beta C_{31}$ S,R; 9') $17\beta 21\beta C_{31}$ S,R

Биологические β -гопаны характеризуются термодинамической неустойчивостью, что определяет их активное участие в процессах осернения липидных веществ [21]. Низкой реакционной активностью по отношению к восстановленным формам серы можно объяснить отсутствие в составе связанных гопанов мононенасыщенного $17\alpha 21\beta C_{30}$ гоп-17-21-ена, установленного среди свободных гопановых углеводородов (пик 7, см. рис. 7).

Выводы

Показано, что гетероорганические соединения липидов озерного осадка озера Тухлого (Новосибирская область) представлены смесью насыщенных азот-, серу- и кислородсодержащих компонентов. Преобладают соединения кислорода, в составе

которых установлены спирты, кислоты и сложные эфиры. Среди азотистых соединений присутствуют амины, амиды и тетрапиррольные пигменты. Сера в липидах современного осадка находится в макромолекулярных образованиях, основными структурными единицами которых являются изопреноидные углеводороды, высокомолекулярные $\alpha\alpha$ -стераны и $\beta\beta$ -гопаны.

Полученные результаты о составе гетероатомных соединений исходного органического вещества могут быть использованы для определения условий и химических механизмов его трансформации на разных стадиях нефтеобразования.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность к.х.н. В.Д. Огородникову за помощь в интерпретации спектров ЯМР и д.г.-м.н. В.А. Каширцеву за содействие в идентификации гопановых углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – 288 с.
- Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Лопатин Н.В. Главная фаза нефтеобразования // Вестник МГУ. Сер. Геол. – 1969. – Т. 3. – № 4. – С. 3–27.
- Collister J.W., Schamel S. Lipid composition of recent sediments from the Great Salt Lake // Great Salt Lake: An Overview of Change (Dnr Special Publication). Ed. by J. Wallace Gwynn. – Utah Geological Survey Publication. – 2002. – P. 128–142.
- Hoefs M.J., Rijpstra W.I., Sinninghe Damste J.S. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record I: Evidence from Madeira Abyssal Plain turbidites // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2002. – V. 66. – № 15. – P. 2719–2735.
- Конторович А.Э., Сурков В.С., Трофимук А.А. Западно-Сибирский бассейн. – Новосибирск: Наука, 1994. – 260 с.
- Куракова Е.А., Буркова В.Н., Михель М.В. Химическая природа связанных липидов и их роль в нефтеобразовании из осадков гипергалинного озера Карачи // В сб. науч. тр.: Проблемы химии нефти. Отв. ред. Г.Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – С. 174–180.
- Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые соединения в липидах современных осадков (на примере оз. Утичь-3, Хакасия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 33–38.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. – 2001. – Т. 41. – № 4. С. 264–270.
- Бушнев Д.А. Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42. – № 5. – С. 325–339.

10. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Влияние температуры и концентрации растворов на положение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C фракций насыщенных углеводородов, образующих аддукт с карбамидом // Нефтехимия. — 2007. — Т. 4. — № 1. — С. 26–34.
11. Cookson D., Smith B. Determination of the structures and abundances of alkanes and olefins in Fischer-Tropsch products using ^{13}C and ^1H n.m.r. methods // Fuel. — 1989. — V. 68. — № 6. — P. 776–781.
12. Кейтс М. Техника липидологии — М.: Мир, 1985. — 320 с.
13. Gobe V., Lteemee L., Ambles A. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis // Org. Geochem. — 2000. — V. 31. — № 5. — P. 409–419.
14. Скачкова Е.Г. Методика определения эфирного числа // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1977. — №. 8. — С. 37–38.
15. Усков С.И., Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Бодое Н.В. Моделирование процессов образования керогена с использованием фосфолипидов липосом // Геохимия. — 2001. — № 8. — С. 887–896.
16. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — 312 с.
17. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — С. 141–169.
18. Golushkova E.B., Sagachenko T.A. Nitrogen compounds of free lipids in recent sediments of continental type // Progress in Mining and Oilfield Chemistry. — 2007. — V. 7. — P. 269–277.
19. Гальперн Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — С. 58–74.
20. Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damst J.S. Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2000. — V. 64. — № 15. — P. 2689–2699.
21. Werne J.P., Hollander D.J., Behrens A., Schaeffer P., Albrecht P., Sinninghe Damste J.S. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2000. — № 10. — P. 1741–1751.

Поступила 19.02.2009 г.

УДК 547.552.578

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НАФТИДОНАСЫЩЕННОГО ПЕСЧАНИКА (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, С.С. Яновская

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Изучено распределение и структурно-групповой состав азоторганических соединений нафтидонасыщенного песчаника Буур-Оленекской площади Восточно-Сибирской платформы. Показано, что азотистые соединения битумоида песчаника по набору соединений, составу и структурным особенностям приближены к нефтям. Это говорит о том, что органическое вещество песчаника претерпело глубокое преобразование на стадиях диагенеза и катагенеза.

Ключевые слова:

Азоторганические соединения, органическое вещество, песчаник, состав, распределение.

Введение

В последнее время прогноз нефтеносности недр и качества углеводородного сырья неразрывно связаны с обобщением результатов изучения химической структуры органического вещества (ОВ) различных природных объектов [1–3]. Особое внимание уделяется нефтегенерационным породам востока Сибирской платформы, которые в оптимальных термобарических условиях могут быть очагами нафтидообразования [4].

В работе обобщены данные о распределении и составе азотистых соединений (АС) в ОВ нафтидонасыщенного песчаника, отобранного с Буур-Оленекской площади Восточно-Сибирской платформы.

Экспериментальная часть

Битумоид экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [5].

Элементный и функциональный анализ образцов, выделение и фракционирование низкомолекулярных АС проводили согласно методикам, приведенным в [1, 6].

Битумоид, после выделения из него низкомолекулярных АС, подвергали гель-хроматографическому разделению на сшитом полистирольном геле марки СДВ — $n \cdot 10^3$. Элюирование осуществляли бензолом со скоростью 1 см³/мин. Отбирали фракции объемом 5 см³.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в области